

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-172262

(43)Date of publication of application : 07.07.1989

(51)Int.Cl. C04B 35/10

(21)Application number : 62-331621 (71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1987 (72)Inventor : HAYASHI KATSURA

(54) ALUMINOUS SINTERED BODY HAVING HIGH STRENGTH AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an aluminous sintered body having high strength at low cost without requiring severe preparation of particles in a production stage by using a compsn. contg. a specified amt. of an alkaline earth metal, a rare earth metal, etc., in an Al₂O₃-ZrO₂ system.

CONSTITUTION: An aluminous sintered body consists of 1W30wt.% ZrO₂ and 70W99wt.% Al₂O₃ contg. further 0.01W3mol.% (expressed in terms of oxide basing on the amt. of ZrO₂) at least one kind among alkaline earth metal such as Mg, Ca, etc., and rare earth metal such as La, Ce, Y, Dy, Er, Yb, etc. In the sintered body, a ratio of a peak-height (H₆₀) of a synthesized phase of Al₂O₃ and ZrO₂ between 59.5W61° on an X-ray diffraction curve basing on Cu-K α spectral line to a peak height (H₄₃) of an α -Al₂O₃ crystallized phase between 42.5 and 44° (H₆₀/H₄₃) is >0.07. The above described aluminous sintered body is obtd. by activating a powdery raw material mixture having an above- described

compsn. by crushing in a dry process, molding the crushed product, and then calcining at $\leq 1,500^{\circ}\text{C}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-172262

⑬ Int. Cl. 4
C 04 B 35/10識別記号 庁内整理番号
E-7412-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)7月7日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高強度アルミナ質焼結体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭62-331621

⑰ 出 願 昭62(1987)12月26日

⑱ 発明者 林 桂 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

⑲ 出願人 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

引月 組田

1. 発明の名称

高強度アルミナ質焼結体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ZrO_2 1乃至30重量%、 Al_2O_3 70乃至99重量%から成る組成にさらにMg、Ca等のアルカリ土類金属、La、Ce、Y、Dy、Er、Yb等の希土類金属のうち少なくとも1種の金属を酸化物換算で前記 ZrO_2 に対し0.01乃至3モル%添加したアルミナ質焼結体であって、該焼結体のCu-K α 線によるX線回折曲線において、度数42.5°~44°の間にある $\alpha\text{-}Al_2O_3$ の結晶相のピーク高さ(H_{α})と度数59.5°~61°の間にある Al_2O_3 と ZrO_2 の合成相のピーク高さ(H_{β})との比が

$$H_{\alpha} / H_{\beta} > 0.07$$

であることを特徴とする高強度アルミナ質焼結体。
(2) レーザーラマン分光分析の測定チャートにおいて、 $600 \pm 10\text{cm}^{-1}$ の位置に ZrO_2 のピークが存在する特許請求の範囲第1項記載の高強度アルミナ質焼結体。

(3) ZrO_2 が1乃至30重量%、 Al_2O_3 が70乃至99重量%から成る組成にMg、Ca等のアルカリ土類金属、La、Ce、Y、Dy、Er、Yb等の希土類金属から選ばれる少なくとも1種の金属を酸化物換算で前記 ZrO_2 に対し0.01乃至3モル%の割合で添加してなる混合粉末を乾式粉碎することによって活性化処理した後、成形し、1500°C以下の温度で焼成したことを特徴とする高強度アルミナ質焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアルミナを主成分としてジルコニアを含有する焼結体とその製造方法に関し、特に切削工具、産業機械用材料、生体材料或いは高温用材料として有用な焼結体の改良に関する。

(従来技術)

セラミックから成る工具は、硬度、耐摩耗性、耐熱性に優れる等の長所を有する反面、チッピングや欠損を生じ易いという問題を有し、その用途も仕上げ加工等に限られていた。しかし乍ら、工

作機械の進歩に伴い、切削速度を上げ、工具交換のサイクルタイムを長くする必要性が高まり、セラミック工具も、これらに対応し、安定且つ高強度のものが求められている。

アルミニウム (Al_2O_3) は金属との反応性が低く耐摩耗性に優れることから、切削工具として有用な材料として注目されたが破壊靭性 (K_Ic) が低いという問題があった。またジルコニア (ZrO_2) は、抗折強度および破壊靭性は高いものの 200 ~ 300 °C で急激な強度低下を示し、熱的に不安定であり、しかも鉄と激しく反応するため切削工具として実用に耐えないものであった。

そこで、 Al_2O_3 中に ZrO_2 を分散含有させることにより、 Al_2O_3 の破壊靭性を改善する事が行われている。この破壊靭性的の改善法については從来より 2 つのタイプが提案されている。1 つは Al_2O_3 質焼結体中に単斜晶 ZrO_2 を分散させたもので、 ZrO_2 の相転移によりマイクロクラックを発生させるものである。

他の 1 つは Al_2O_3 質焼結体中に正方晶 ZrO_2 を分

散させることによりクラック先端のエネルギーを ZrO_2 の相転移で吸収せるものである。

前者の改善法は具体的には特公昭59-25748号に開示され、後者は特公昭59-24751号に開示されている。

また、他の技術としては、特開昭58-120571 号には、立方晶或いは正方晶 ZrO_2 中に Al_2O_3 を分散して強度を高めることも行われている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし乍ら、前者(特公昭59-25748号)では破壊靭性は向上するものの、抗折強度が低く、実用的でない。また後者(特公昭59-24751号)の方法では抗折強度は、クラック先端でのエネルギー吸収や表面の加工により生じる圧縮応力の効果等で大幅に改善されるが、破壊靭性は前者に比べてむしろ劣る傾向にある。

また、他の技術として特開昭58-120571 号公報開示の技術は立方晶 ZrO_2 を安定相として存在するため、 ZrO_2 自身クラック先端のエネルギー吸収には関与しないものである。また特性的には硬度が

低く、耐摩耗性に劣り、しかも熱的に不安定であり、実用的でない等の欠点を有する。

これらの先行技術に対し本発明者は先に Al_2O_3 中に正方晶 ZrO_2 とともに立方晶 ZrO_2 (c - ZrO_2) あるいは歪みを持った立方晶 ZrO_2 (c' - ZrO_2) を準安定相として分散含有させることにより大幅な抗折強度、靭性の向上と耐熱性の向上を実現した。

ところが、この技術によれば c - ZrO_2 を容易に生成させるためには、まず ZrO_2 粒子が微細で、特に 0.5 μm 以下であることが必要で、しかも原料調製、成形、焼成のプロセスにおいて非常に精密な工程管理を必要とし、量産性の不安定さとコスト高を招く傾向にある。

(問題点を解決するための手段)

そこで本発明者は上記問題点に対し、検討をえた結果、 Al_2O_3 - ZrO_2 系に対し、 Ca , Mg 等のアルカリ土類金属、 Y , La , Ce , Dy , Er , Yb 等の希土類金属から選ばれる少なくとも 1 種の金属を所定の割合で配合した系では、 ZrO_2 の粒径が 1 μm 以下という比較的の製造が容易な粒度域であっても焼結体

中に準安定な c - ZrO_2 或いは c' - ZrO_2 を生成させ高強度の Al_2O_3 - ZrO_2 質焼結体が得られることを知見した。

即ち、本発明は、 ZrO_2 1 乃至 30 重量 %, Al_2O_3 70 乃至 99 重量 % の組成に Ca , Mg 等のアルカリ土類金属、 La , Ce , Y , Dy , Er , Yb 等の希土類金属から選ばれる少なくとも一種の金属を酸化物換算で前記 ZrO_2 に対し 0.01 ~ 3 モル % の割合で成るアルミニウム質焼結体であって、該焼結体の Cu-Kα 線による X 線回折曲線において、度数 42.5° ~ 44° の間に α - Al_2O_3 の結晶相のピーク高さ (H_{α}) と度数 59.5° ~ 61° の間にある Al_2O_3 と ZrO_2 の合金相のピーク高さ (H_{β}) との比が

$$H_{\alpha} / H_{\beta} > 0.07$$

であることを特徴とするものである。

また、この焼結体の製造方法は、 ZrO_2 を 1 乃至 30 重量 %, Al_2O_3 を 70 乃至 99 重量 % 及び前述した金属が ZrO_2 に対し 0.01 ~ 3 モル % から成る混合粉末を乾式粉碎して活性化処理した後、成形し、1500 °C 以下の低温で焼成したことを特徴とするもので

ある。

以下、本発明をさらに詳述する。

通常、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 系では抗折強度の向上と韌性の向上とは相反するものであった。抗折強度の向上には焼結体中の ZrO_2 の微粒化($0.5 \mu\text{m}$ 以下)することが有効であるが、それでは一部の ZrO_2 が安定になりすぎるため、エネルギー吸収に関与する準安定 ZrO_2 が減り、破壊エネルギーが吸収されず韌性が低下する。一方、 ZrO_2 粒子が $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 程度では正方晶 ZrO_2 から单斜晶 ZrO_2 への転移が容易となり、韌性は向上するが、転移にともない発生するマイクロクラックや ZrO_2 粒子自体が破壊源となり抗折強度が低下する。

これに対し、本発明は抗折強度と破壊韌性とを同時に向上させたものである。本発明における焼結体の基本組成は ZrO_2 が1乃至30重量%、特に10乃至28重量%、 Al_2O_3 が70乃至99重量%、特に72乃至90重量%、 Ca, Mg 等のアルカリ土類金属、 $\text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$ 等の希土類元素から選ばれる少なくとも1種の金属が ZrO_2 に対し0.01~3mol%、特

る。

本発明のアルミナ質焼結体は $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線によるX線回折曲線によれば、 ZrO_2 の全ピークのうち最大ピーク度数が度数(2θ)29.8°より大きいことも1つの特徴である。通常、t-ZrO₂の(101)面が29.8°にピークを有し、c-ZrO₂の(111)面が30.5°にピークを有する。

即ち、最大ピーク度数が29.8°より大きいということは、 ZrO_2 がc-ZrO₂として、或いはt-ZrO₂とc-ZrO₂の中間的結晶面間隔を有する綈立方晶 ZrO_2 (c'-ZrO₂)として存在することを意味する。

また、本発明の焼結体をレーザーラマン分光分析法(波長4880Åのレーザー使用)で分析すると、 $600 \pm 10\text{cm}^{-1}$ の位置にピークが存在するという特徴を有する。これはc-ZrO₂の存在を示すものである。なお、このレーザーラマン分光分析によれば、 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ の主ピークである415cm⁻¹のピークのピーク高さH_cと、c-ZrO₂の $600 \pm 10\text{cm}^{-1}$ のピーク高H_{c'}との比H_c/H_{c'}が大きい程良好な特性を示す傾向にあり、H_c/H_{c'}が10以上、特に20

に0.2~1.0mol%から成るものであって、 ZrO_2 の量が1重量%を下回ると韌性が低下し、 ZrO_2 の量が30重量%を越えると抗折強度、韌性が低下する。

また金属成分が ZrO_2 に対し、0.01mol%を下回ると ZrO_2 の原料粉末を微細化する必要がありコスト高となるため、本発明の目的が達成されず、3mol%を越えると ZrO_2 が安定化し、破壊韌性が低下する。

本発明におけるアルミナ質焼結体の特徴は $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線によるX線回折曲線において度数(2θ)が42.5°~44°の間の $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ の結晶相のピーク高さをH_aとし、度数(2θ)が59.5°~61°の間の Al_2O_3 と ZrO_2 との合成相のピーク高さをH_bとした時、H_a/H_b(ピーク高さ比)が0.07より大きいことにある。この度数59.5°~61°の間のピークは実質的には立方晶 ZrO_2 (c-ZrO₂)の(311)面のピークであって、ピーク高さ比は実質的には Al_2O_3 に対するc-ZrO₂の比を示すものである。焼結体中にc-ZrO₂が存在せず、t-ZrO₂或いはn-ZrO₂から成る場合、ピーク高さ比はH_a/H_b=0.07とな

以上であることが望ましい。

このように Al_2O_3 中に準安定な立方晶 ZrO_2 或いは綈立方晶 ZrO_2 を混在させることにより外部応力に対してc-ZrO₂(c'-ZrO₂)→t-ZrO₂→n-ZrO₂と2段階の変態でエネルギーを吸収するため破壊韌性が向上する。しかしもt-ZrO₂→n-ZrO₂の相転移よりもc-ZrO₂(c'-ZrO₂)→t-ZrO₂→n-ZrO₂の相転移の方が堆積変化が大きいので加工後の表面の残留圧縮応力が大となり、これにより抗折強度が向上する。

なお、本発明によれば焼結体中における Al_2O_3 結晶粒径は $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが望ましく、また ZrO_2 結晶粒子は、従来はおよそ $0.5 \mu\text{m}$ 以下の微細粒子でないとc-ZrO₂、c'-ZrO₂として存在し難いものであったが、本発明によれば金属成分の添加により、 ZrO_2 結晶粒子径が $1.5 \mu\text{m}$ 以下であっても容易にc-ZrO₂、c'-ZrO₂として存在し得るものである。しかし ZrO_2 粒子径が $1.5 \mu\text{m}$ を越えると相転移に伴うクラックが破壊源となり、抗折強度を低下させる原因となる。

焼結体中の ZrO_2 は立方晶 ZrO_2 、疑立方晶 ZrO_2 、正方晶 ZrO_2 がその大部分を占めることが望ましく、單斜晶 ZrO_2 は ZrO_2 全体の50%以下、特に20%以下であることが好ましく、50%を越えると韌性が低下する。

本発明の焼結体の製造方法によれば、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び金属成分から成る混合粉末を調製する。この調製時、用いる各原料粉末は微細な粉末を用いることが望ましいが、 Al_2O_3 粉末は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の比表面積を有する粉末が望ましい。

一方、 ZrO_2 粉末は、焼結体中に立方晶或いは疑立方晶 ZrO_2 として存在させるためにはおよそ0.3 μm 以下の微細な粉末であることが要求されるが、 Ca 、 Mg 等のアルカリ土類金属、 Y 、 La 、 Ce 、 Dy 、 Er 、 Yb 等の希土類金属の金属成分を添加することにより、粉末に対する制限が緩和され ZrO_2 をより立方晶或いは疑立方晶として存在させることができる。よって ZrO_2 粉末は1 μm 以下であれば十分に目的は達成できる。金属成分の添加は、共沈法により ZrO_2 粉末にドーピングすることが最も好ましいが、

とができる。

焼成は大気雰囲気で1～6時間程度保持して行えばよい。焼成手段としては公知の手段を利用でき具体的には大気中或いは不活性ガス中での常圧焼成、ホットプレス、熱間静水圧焼成等が採用し得るが、高密度の焼結体を得るために、1500℃以下の温度で常圧焼成、ホットプレスによって予備焼成した後、1500℃以下で熱間静水圧焼成することが望ましい。これにより実質的に気孔を含まない焼結体が得られる。

以下、本発明を次の例で説明する。

(実施例)

平均粒径1 μm 以下の Al_2O_3 、 ZrO_2 及び金属酸化物を第1表に示す量比に調合し、振動ミル(アトリッショニミル)にて12時間乾式粉碎した。得られた粉末にバインダーを添加し所定形状に成形した後、冷間静水圧成形によりさらに緻密化した。得られた成形体を脱バインダー後、1450℃で6時間焼成し、さらに1400℃で1時間Arガス2000 Kg/cm²で熱間静水圧処理した。

その他、炭酸塩等の堿類もしくはアルカリシキド等の化合物で添加してもよく、また、平均粒径1 μm 以下の酸化物として添加してもよい。 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び金属成分は混合粉末として最終的に ZrO_2 が1乃至30重量%、特に10乃至28重量%、 Al_2O_3 が70乃至99重量%、特に72乃至90重量%を主成分として金属成分としてアルカリ土類金属及び希土類金属のうち少なくとも1種が酸化物換算で ZrO_2 に対し0.01乃至3 mol%、特に0.2乃至1.0 mol%と成るよう調製される。

次にこの混合粉末は粉末としての活性度を高め、粉末に歪みを持たせるために乾式粉碎を行う。この粉碎はアトリッショニミル、高速振動ミル等の手段でおよそ30分以上行えれば良いが、この粉碎は、初期の原料粉末のうち Al_2O_3 粉末、 ZrO_2 粉末の個々に行ってても良い。

このようにして得られた混合粉末は公知の成形手段で成形した後、焼成に移される。

焼成は、先の活性化処理によって粉末自体の焼結性が向上するため、1500℃以下の低温で行うこ

焼成後の各試料を表面研磨後、ポリッシングして1350℃でサーマルエッチングした後、 ZrO_2 の粒径を測定したところ、いずれも0.3～0.8 μm 程度であった。

得られた試料は3×4×45mmの寸法に研磨して、JIS R1601による4点曲げ抗折試験を行った。

さらに、破壊韌性(K_{Ic})はピッカース硬度用ダイヤモンド圧子で20kgの荷重を加えて生じた圧痕及びクラック寸法から新原の式を利用して求めた。結果は第1表に示す。

さらに比較例として Al_2O_3 80重量%、 ZrO_2 20重量%と ZrO_2 に対し Y_2O_3 を3 mol%の割合で配合した混合粉末をボールミルにて湿式混合し、前述した実施例と同様な方法で成形後、焼成温度を予備焼成1500℃、HIP1400℃で焼成し、No.13の試料を作成し、同様に特性の測定を行った。

また、これらの試料に対してはCu-K α 線によるX線回折曲線から $2\theta = 42.5^\circ \sim 44^\circ$ の α - Al_2O_3 のピークについて高さ(H_{α})と $2\theta = 59.5^\circ \sim 61^\circ$ の間の Al_2O_3 と ZrO_2 の合成相のピーク高さ

($H_{\text{c},0}$) を求め $H_{\text{c},0}/H_{\text{c},1}$ の値を求めた。

さらに、得られた試料に対し、Arレーザー(波長4880Å)によるレーザーラマン分光分析を行い、c-ZrO₃のピークである600 ± 10cm⁻¹のピーク高さ H_c と Al₂O₃ のピークである415 cm⁻¹のピーク高さとの比(H_c/H_A) × 100%を求めた。

(以下、余白)

図2 1 2

No.	組成			K_{c}	抗折強度	$H_{\text{c},0}/H_{\text{c},1}$	平均 ZrO ₃ 粒子径 (μm)	H_c / H_A (%)
	Al ₂ O ₃ (wt%)	ZrO ₃ (wt%)	金属性成分 (mol%)	(MN/m ^{2.5})	(kg/mm ²)			
1	75	25	MgO 1.0	5.2	110	0.15	0.6	13
2	75	25	La ₂ O ₃ 1.0	5.4	115	0.25	0.6	30
3	75	25	Ce ₂ O ₃ 1.0	5.3	112	0.22	0.6	30
4	75	25	Er ₂ O ₃ 1.0	5.2	120	0.23	0.6	30
5	75	25	Yb ₂ O ₃ 1.0	5.2	120	0.25	0.6	30
6*	75	25	——	4.8	75	0.07	0.7	0
7	75	25	Y ₂ O ₃ 1.0	5.3	120	0.25	0.6	30
8	75	25	Y ₂ O ₃ 2.0	4.8	100	0.20	0.5	35
9	75	25	Y ₂ O ₃ 3.0	4.5	80	0.10	0.5	15
10*	75	25	Y ₂ O ₃ 4.0	4.0	50	0.07	0.5	0
11	75	25	CaO 1.0	5.0	100	0.15	0.6	15
12	75	25	Dy ₂ O ₃ 1.0	5.2	110	0.20	0.6	25
13*	75	25	Y ₂ O ₃ 1.0	4.0	40	0.07	0.7	0
14*	100	——	——	4.0	65	——	——	——
15*	60	40	Y ₂ O ₃ 1.0	4.3	70	0.07	0.7	0
16	90	10	Y ₂ O ₃ 1.0	4.7	100	0.22	0.5	25
17	70	30	Y ₂ O ₃ 1.0	4.6	80	0.10	0.5	15

*印は本発明の範囲外の試料である。

第1表によれば、金属成分を含まないNo6の系では、 H_{α}/H_{β} が0.07でX線分析ではほとんどc-ZrO₂、或いはc'-ZrO₂は検出されなかった。即ち、このことはZrO₂結晶粒子径が、およそ0.5μより大きい場合では金属成分なしではc-ZrO₂、或いはc'-ZrO₂になり難いことを意味している。

しかし、金属成分の量が3 mol%を超えるNo10では抗折強度が極端に劣化するとともに韌性も低下し、c-ZrO₂、c'-ZrO₂の存在も検出されない。

また、ZrO₂の量が30重量%を超えるNo15では、c-ZrO₂の生成は認められず特性も低いものであった。この例のようにAl₂O₃が70重量%を下回ると、Al₂O₃による2rO₂の転移制御効果が薄れ、準安定なc-ZrO₂は存在できなくなる。

さらに、従来の湿式混合のみの処理のNo13では、c-ZrO₂、c'-ZrO₂は生成されず、特性は不十分である。

これらの比較例に対し、本発明のc-ZrO₂、c'-ZrO₂が検出された試料はいずれもK_{1c} 4.5MN/m^{2/2}以上、抗折強度80kg/mm²以上が達成された。

(発明の効果)

以上詳述した通り、本発明によれば、ZrO₂粒子をAl₂O₃質焼結体中に分散させる場合、ZrO₂粒子径にほとんどとらわれず、焼結体中に準安定なc-ZrO₂或いはc'-ZrO₂を存在させることができることから、製造時の粒子調製を厳密に行う必要がなくなることから、極めて製造が容易となり、製造コストの低減等を図ることができ、しかも優れた特性が得られることから、切削工具、産業用機械材料、生体用材料或いは高温材料としての用途を拡大できる。

特許出願人 京セラ株式会社